

CALOR DE NEUTRALIZAÇÃO DE ÁCIDOS E BASES

META

Determinação da variação de entalpia na reação de neutralização de soluções aquosas de hidróxido de sódio e de ácido clorídrico e hidróxido de sódio e ácido acético.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
proporcionar a determinação calorimétrica de modo simples e que servem como exemplo para demonstrar os efeitos caloríficos que acompanham certas reações de dissolução ou neutralização.

PRÉ-REQUISITOS

Ter estudado todo o conteúdo do primeiro princípio da termodinâmica (Aula 4) e como se utilizar de um calorímetro (Aula 5).



(Fonte: <http://www.gettyimages.com>).

INTRODUÇÃO

Quando uma reação química ocorre, os reagentes inicialmente presentes no sistema vão se modificando com o avanço da reação, de modo a formar os produtos. Essa transformação vem acompanhada por uma mudança característica na energia. No entanto, processos que ocorrem a pressão constante são mais fáceis de medir a *entalpia*, H , como propriedade de um sistema, já que $\Delta H = q_p$, (Veja Aula 4). Ou seja, a variação de entalpia é dada pelo calor trocado com as vizinhanças. Então, numa reação química, a temperatura do sistema após a reação é, em geral, diferente da temperatura inicial. De maneira a restaurar o sistema a sua temperatura inicial, é preciso haver um escoamento de calor, seja para as vizinhanças ou a partir das vizinhanças. É a partir desse princípio de troca de calor entre o sistema e as vizinhanças que vamos estudar o *calor de neutralização* de um ácido com uma base, com a ajuda de um calorímetro. Este princípio nos será útil para estendermos o conceito a outras reações, seja ela de dissolução, mudança de fase, combustão ou formação.



(Fonte: quimik100desespero.blogspot.com).

CALOR DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Vimos na Aula 5 que a entalpia do Sistema é definida como sendo a energia interna do sistema mais o produto da pressão pelo volume:

$$H \equiv U + pV \quad (\text{Eq.1})$$

A pressão constante a Eq.1 se torna:

$$\Delta H \equiv \Delta U + p\Delta V \quad (\text{Eq.2})$$

Vimos que a variação da energia interna é dado por $\Delta U = w + q$, com

$w = -p_{ex} \cdot \Delta V$. Se substituirmos na Eq.2, temos:

$$\Delta H \equiv (-p_{ex} \cdot \Delta V + q) + p\Delta V \quad (\text{Eq.3})$$

Considerando que não há diferença entre a pressão do sistema e as vizinhanças, $p_{ex} = p$, A Eq.3 se torna:

$$\Delta H = q_p \quad (\text{Eq.4})$$

Assim a variação de entalpia em qualquer processo termodinâmico é dado pela diferença da entalpia final (H_f) pela inicial (H_i):

$$q_p = H_f - H_i \quad (\text{Eq.5})$$

No caso de reações químicas onde inicialmente temos os reagentes e no fim da reação os produtos, o calor absorvido ou liberado é igual a soma das entalpias dos produtos menos a soma das entalpias dos reagentes

$$q_p = \Delta H_{\text{reação}} = \sum H_{\text{produtos}} - \sum H_{\text{reagentes}} \quad (\text{Eq.6})$$

Podemos ilustrar melhor essa equação usando um gráfico como mostrado na Figura 1.

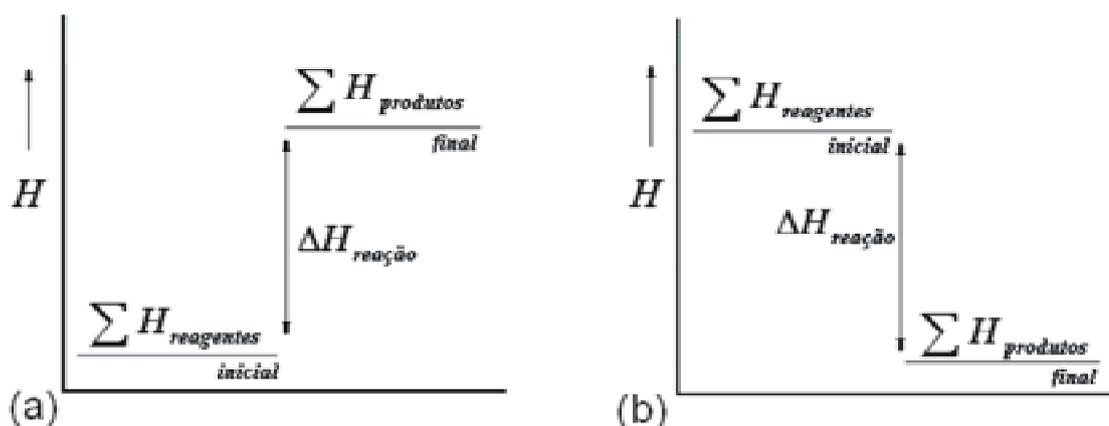


Figura 1: Representação gráfica da Eq.6 para um processo químico (a) Exotérmico (b) Endotérmico.

Vê-se em cada gráfico, uma linha que representa a entalpia total dos produtos e a outra é a dos reagentes. A diferença entre as linhas representa a variação de entalpia total para a reação $\Delta H_{\text{reação}}$. No caso da Figura 1a, a quantidade de entalpia final é inferior a inicial, ou seja, a entalpia da reação é negativa ($\Delta H_{\text{reação}} < 0$), o que significa que o sistema está liberando energia para as vizinhanças na forma de calor. Este processo leva o nome de exotérmico. Da mesma maneira podemos racionalizar para a Figura 1b, ou seja, a entalpia dos produtos é superior a dos reagentes, e a variação de entalpia da reação é positiva ($\Delta H_{\text{reação}} > 0$) o que significa que o sistema está absorvendo energia das vizinhanças na forma de calor.

Podemos pensar da seguinte maneira quanto as reações endotérmicas e exotérmicas. Sabemos que uma reação química se dá em um sistema e que a temperatura após a reação é geralmente diferente da temperatura inicial. Para restaurar o sistema a temperatura inicial é preciso haver um escoamento de calor seja ele das vizinhas ou para as vizinhanças. Se o sistema estiver mais quente após a reação ocorrer, é necessário escoar calor para as vizinhanças de modo a restaurar o sistema ao seu estado inicial, é o que chamamos de reação exotérmica, que por convenção o calor da reação é negativo. Se o sistema estiver mais frio depois da reação, é necessário então escoar calor a partir das vizinhanças com o objetivo de restaurar a temperatura inicial, neste caso, a reação é endotérmica e o calor da reação é negativo.

Tendo em vista que agora temos um conhecimento maior do uso da entalpia em reações químicas, vamos falar um pouco sobre reações de neutralização e como podemos determinar o calor envolvido nesse tipo de reação.

REAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO

Muitos compostos se dissolvem em água, formando soluções aquosas. Em alguns casos, as moléculas de água solvatam as moléculas ou íons presentes na solução. Em outros casos, a molécula de água e as moléculas do soluto ou íons podem reagir. Em água pura, uma pequena porcentagem de moléculas tomam parte do equilíbrio químico como mostrado na Eq. 7:



Como resultado, pequena quantidade de íon hidrônio ($H_3O^+_{(aq)}$) e íon hidroxila ($OH^-_{(aq)}$) estão presente na água.

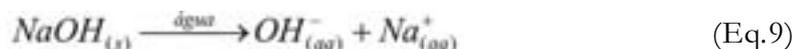
No caso de ácidos quando em contato com água, formando uma solução aquosa, o ácido libera um ou mais íons hidrogênio (H^+) por molécula para moléculas de água formando o íon hidrônio. Neste contexto, nos

referimos a liberação do íon hidrogênio como *dissociação*. A facilidade com que o ácido se dissocia é a medida da força de um ácido. Quando toda molécula de ácido em solução está dissociada dizemos que este ácido é *forte*. Por exemplo, se borbulharmos uma certa quantidade de ácido clorídrico gasoso em uma amostra de água para preparar uma solução de ácido clorídrico, a reação pode ser escrita da seguinte forma:

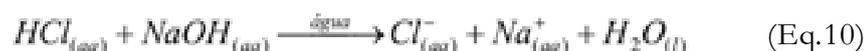


O ácido clorídrico é um ácido forte, o que significa que, essencialmente, todas as moléculas de HCl estão dissociadas. Outros ácidos fortes são o ácido nítrico (HNO₃), ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido fluorídrico (HF).

Já as bases fortes são compostos que em água se dissociam essencialmente em íons hidroxila e seu respectivo cátion. O hidróxido de sódio é um exemplo de uma base forte, que em água reage seguindo a seguinte reação:



Na reação de ácido clorídrico com hidróxido de sódio, forma cloreto de sódio totalmente dissociado mais água.



Essa reação chamamos de neutralização, de um ácido com uma base.

No entanto podemos expandir um pouco mais a Eq.10 e generalizarmos para uma reação de qualquer ácido HA (sendo A um anion monovalente qualquer) e uma base MOH (sendo M um metal monovalente):



Nota-se que, como na Eq.10, o principal produto é a água. Então se o ácido e a bases estão fortemente ionizados no principio da reação, a única reação química em realidade é:



Ou seja, é a mesma reação abordada no inicio do item, no entanto, de maneira inversa. Assim como qualquer outra reação, haverá um calor envolvido durante a formação dos produtos. E no caso da reação de um ácido com uma base, chamamos de *calor de neutralização*.

Analisando bem a Eq.11, o calor de neutralização de qualquer ácido com uma base será o calor de formação da água a partir dos íons hidrônio e hidroxila. E para um ácido forte com uma base forte o calor de neutralização é de $-13,71 \text{ kcal mol}^{-1}$ ou $-57,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Note que o valor do calor de neutralização é negativo o que significa que a reação de um ácido forte com uma base forte libera calor.

No entanto, existem muitos fatores que tendem a fazer com que o calor liberado em uma neutralização real se diferencie de $-13,71 \text{ kcal mol}^{-1}$. No caso de um ácido ou uma base fraca, se produz ionização, um proces-

so que absorve calor; a composição das moléculas associadas também absorve calor. No entanto, as interações específicas entre o solvente e o soluto produzem, freqüentemente, um aumento de calor, fator que se manifesta por um calor de dissolução negativo. O efeito calorífico líquido em uma neutralização pode ser maior ou menor que $-13,71 \text{ kcal mol}^{-1}$. As neutralizações de ácido e bases fracas levam a calores menores, exceto em certos casos em que o calor de dissolução é grande.

Diante desses fatores, vamos determinar o calor de neutralização de ácido clorídrico e hidróxido de sódio, ambos ácido e base fortes, e para avaliar o efeito de um ácido fraco reagir ácido acético com hidróxido de sódio.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

MATERIAIS NECESSÁRIOS

- Calorímetro composto
- Cronômetro
- 1 litro de solução de NaOH 1 mol L^{-1} .
- 500 mL de solução HCl 1 mol L^{-1} .
- 500 mL de solução de ácido acético 1 mol L^{-1} .

PARTE 1 – DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DO CALORÍMETRO

O procedimento aqui pode ser o mesmo que o adotado na Aula 5, sempre repetindo o experimento em triplicata, para que os erros sejam minimizados. Utilize a média aritmética das medidas para encontrar a constante do calorímetro. Ao final da aula você pode encontrar espaços reservados para representar graficamente os dados de temperatura pelo tempo adquiridos durante esse experimento. Sem os gráficos a determinação da constante do calorímetro se torna inexata. Caso tenha dúvidas de como determinar a variação de temperatura durante o processo, reveja a Aula anterior.

PARTE 2 – CALOR DE NEUTRALIZAÇÃO DE ÁCIDO FORTE/BASE FORTE

Para determinar o calor ou entalpia de neutralização de um ácido Forte com uma base forte adicione ao calorímetro 100 mL de solução 1 mol L^{-1} de NaOH padronizada. Tape o calorímetro e registre a temperatura a cada 30 s por 5 minutos, ou até que atinja o equilíbrio entre a temperatura do calorímetro e a base adicionada. Adicione 100 mL de solução de HCl 1 mol

L^{-1} , necessariamente a mesma temperatura que a solução de NaOH contida dentro do calorímetro. Tape o calorímetro imediatamente e agite gentilmente o sistema. Anote a temperatura da mistura em intervalos de 30 segundos por 5 minutos. Repita o procedimento mais duas vezes.

Temos que sempre ter em mente que a concentração necessariamente a temperatura de ambos os reagentes devem estar a mesma temperatura. Isso se deve ao fato deste experimento medir a variação de temperatura antes e depois da mistura. Caso um dos reagentes estejam em temperatura diferente a variação final terá contribuição dessa variação e determinação do calor de neutralização fica prejudicada. Ademais, ambos os reagentes devem estar na mesma concentração e mesma quantidade, caso um esteja a mais que outro o calor da reação será limitada por aquele em menor quantidade.

PARTE 3 – CALOR DE NEUTRALIZAÇÃO DE ÁCIDO FRACO/BASE FORTE

Assim como fizemos no item anterior faremos o mesmo aqui, no entanto trocando o ácido clorídrico que é um ácido forte por Ácido acético. A concentração da solução também é de 1 mol L^{-1} . Repita também esse experimento em triplicata anotando a variação da temperatura pelo tempo em intervalos de 30 segundos.

CÁLCULOS

- 1 - Para todos os experimentos é possível determinar o fluxo de calor q pela medida de variação de temperatura ΔT que ocorre durante o processo. Use os espaços reservados ao final dessa aula (Apêndice A) para representar graficamente os dados de Temperatura *vs.* Tempo a fim de determinar a variação de temperatura ΔT que ocorreu durante o processo.
- 2 - Em posse dos valores de variação de temperatura obtidos em cada experimento e a massa de cada amostra metálica determine a constante do calorímetro e o calor de neutralização de cada reação.

Inicialmente, construa uma tabela para organizar os valores calculados da constante do calorímetro ($C_{\text{calorímetro}}$):

Tabela 1: Valores de Variação de Temperatura e constante do obtidos a partir dos gráficos mostrados no Apêndice B.

	Varição de Temperatura, ΔT (K)	$C_{\text{calorímetro}}$ (cal $g^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
Amostra 1		
Amostra 2		
Amostra 3		
		Média

Para determinar o calor de reação partimos do princípio que não há perdas de calor do interior do calorímetro para as vizinhas. Dessa maneira todo o calor pode ser escrito da seguinte forma:

$$q_{\text{reação}} + q_{\text{solução}} + q_{\text{calorímetro}} = 0 \quad (\text{Eq.13})$$

Rearranjando a Eq.13:

$$q_{\text{reação}} = -(q_{\text{solução}} + q_{\text{calorímetro}}) \quad (\text{Eq.14})$$

Sabendo que $q = mc\Delta T$, substituindo na Eq.14 temos:

$$q_{\text{reação}} = -(m_{\text{solução}} c_{\text{solução}} \Delta T + C_{\text{calorímetro}} \Delta T) \quad (\text{Eq.15})$$

Colocando em evidencia a variação de temperatura do sistema:

$$q_{\text{reação}} = -(m_{\text{solução}} c_{\text{solução}} + C_{\text{calorímetro}}) \Delta T \quad (\text{Eq.16})$$

Para resolver a Eq.16 é necessário conhecer a massa da solução ($m_{\text{solução}}$) o calor específico da solução ($c_{\text{solução}}$) e a constante do calorímetro ($C_{\text{calorímetro}}$), além claro, da variação de temperatura.

A solução final é formada por água e NaCl, consideraremos em nossos cálculos a densidade da solução como sendo $1,076 \text{ g m L}^{-1}$ e o calor específico como $0,980 \text{ cal } ^\circ\text{C}$ ou $4,103 \text{ J } ^\circ\text{C}$.

Uma vez que a reação é a realizada a pressão constante, o calor trocado/transferido durante o processo é igual a entalpia, então:

$$q_{\text{reação}} = \Delta H \quad (\text{Eq.17})$$

Para melhor organizar a grande quantidade de dados obtidos construa uma Tabela, como indicado na Tabela 1:

Tabela 3: Valores da Constante do Calorímetro, e entalpias de neutralização de ácido/base realizados nos itens 5.2 e 5.3.

		Variação de Temperatura, ΔT (K)	$\Delta H_{\text{reação}}$ (kJ/mol)
Ácido B_1	Amostra 1		
	Amostra 2		
	Amostra 3		
	<i>Média=</i>		
Ácido B_2	Amostra 1		
	Amostra 2		
	Amostra 3		
	<i>Média=</i>		

Lembre-se de dividir o valor determinado do calor de reação pelo número de mols de H^+ .

Mostre também todo o seu trabalho em detalhes para os cálculos de calor e capacidade calorífica. Preste atenção para os sinais matemáticos, que é uma fonte de erros muito comum em calorimetria.

3 - Note que para cada amostra a o experimento foi feito em triplicata. Por isso, para encontrar um único valor médio para cada experimento, faça a média aritmética.

$$\text{Valor médio} = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3}{3} \quad (\text{Eq.18})$$

4 - E por fim determine a porcentagem de erro levando em consideração os valores de massa atômica dos metais indicados na tabela periódica.

$$\% \text{Erro} = \frac{(\text{Seu resultado}) - \Delta H_{\text{médio}}}{-57,3 \text{ kJ mol}^{-1}} \cdot 100\% \quad (\text{Eq.19})$$

ATIVIDADES

1. Este experimento possui algumas fontes de erros. Discuta duas das mais possíveis fontes sistemáticas de erros. Como esses erros podem influenciar na determinação da entalpia de neutralização?
2. Os valores de calor de neutralização para ácido forte/base forte determinados nesse experimento se assemelham aos já apresentados na literatura?
3. A partir dos valores do calor de neutralização para ácido forte/base forte, e a porcentagem de erro determinado para esse experimento, como você avaliaria a validade dos seus resultados? São confiáveis ou não? Discuta.
4. O valor do calor de neutralização para ácido fraco/base forte foi superior ou inferior o obtido para ácido forte/base forte? Discuta
5. Se você dobrasse a molaridade de cada solução de ácido forte e da base forte, mantendo todo o sistema o mesmo, o calor de neutralização seria diferente? Discuta.
6. Se você dobrasse a massa de água mantendo todo o sistema o mesmo, o que aconteceria com a variação de temperatura do sistema (metal+água+calorímetro)?



CONCLUSÃO

A partir do conhecimento da Primeira Lei da termodinâmica pudemos derivar a equação de Entalpia e utilizá-la como medida de calores de reações que ocorrem a pressão constante. Para ilustrar o uso da entalpia realizamos em um calorímetro a reação de um ácido forte com uma base forte a fim de determinarmos o calor dessa reação. Os resultados indicam que independente da quantidade ou concentração que se use dos ácidos e bases, o valor é sempre constante ($-57,3 \text{ kJ mol}^{-1}$), mostrando que a reação de neutralização é em realidade apenas a neutralização do íon hidrônio produzido da dissociação do ácido com o íon hidroxila proveniente da dissociação da base.



RESUMO

Nesta aula começamos discutindo porque o uso da entalpia ao invés da energia interna é mais interessante para nós químicos. Em seguida discorremos sobre o significado dos sinais de entalpia e classificação das reações química em Endotérmicas e Exotérmicas, para então entrarmos numa idéia mais geral de calor de reação que é a neutralização de um ácido forte por uma base forte, que nada mais é que a reação de formação de água a partir dos respectivos ácidos e bases. Vimos também como determinar experimentalmente esses valores e compará-los aos fornecidos pela literatura.



PRÓXIMA AULA

Na próxima aula veremos o conceito de quantidades parciais molares, utilizando para isso um experimento bastante simples com reagentes totalmente miscíveis um no outro: água e etanol.

REFERÊNCIAS

- PILLA, L. **Físico-Química I**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. Editora S.A., 1979.
- BALL, D. W. **Físico Química**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.
- ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 6 ed. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- ATKINS, P. W. **Físico-Química e Fundamentos**. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. Rio de Janeiro: Editora 2003.